

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
1 de Mayo de 2003 (01.05.2003)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 03/035933 A1

- (51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: C23G 1/02, C23F 1/16, 3/06
- (74) Mandatario: CARPINTERO LOPEZ, Francisco; Her-
rero & Asociados, S.L., Alcalá, 35, E-28014 Madrid (ES).
- (21) Número de la solicitud internacional: PCT/ES01/00401
- (81) Estados designados (*nacional*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Fecha de presentación internacional:
24 de Octubre de 2001 (24.10.2001)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (71) Solicitantes (*para todos los Estados designados salvo US*): FUNDACIÓN INASMET [ES/ES]; Parque Tecnológico, Mikeletegi Pasealekua, 2, E-20009 San Sebastián (Guipúzcoa) (ES). FUNDACIÓN MUSEO GUGGENHEIM BILBAO [ES/ES]; Alda. Mazarredo, 63-4° Dcha., E-48009 Bilbao (Vizcaya) (ES).
- (84) Estados designados (*regional*): patente ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), patente euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), patente europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) Inventores; e
- (75) Inventores/Solicitantes (*para US solamente*): CANO IRANZO, Francisco [ES/ES]; Egia, 1, E-20012 San Sebastián (Gipuzkoa) (ES). VAQUERO TXAPARTEGI, María Isabel [ES/ES]; Orkolaga, 3, E-20120 Hernani (Gipuzkoa) (ES). PELAYO RIVERA, Alberto [ES/ES]; Toladegoia, 2, E-20012 San Sebastian (Gipuzkoa) (ES).
- Publicada:
— con informe de búsqueda internacional
- Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(54) Title: PRODUCT AND METHOD FOR CLEANING TITANIUM SURFACES

(54) Título: PRODUCTO Y MÉTODO PARA LA LIMPIEZA DE SUPERFICIES DE TITANIO

(57) Abstract: The invention relates to a cleaning product containing: (A) a developing composition which comprises a mixture of nitric acid and hydrofluoric acid, a thickener, a surfactant, an indicator, water and, optionally, a propellant; and (B) a fixing composition which comprises a base, a thickener, a surfactant, water and a propellant. The inventive cleaning product can be used to clean titanium surfaces, such as titanium panels and facades.

(57) Resumen: El producto limpiador comprende, por separado, (A) una composición reveladora que comprende una mezcla de ácido nítrico y ácido fluorhídrico, un espesante, un tensioactivo, un indicador, agua, y, opcionalmente, un propelente; y (B) una composición fijadora que comprende una base, un espesante, un tensioactivo, agua, y un propelente. Dicho producto limpiador es útil para la limpieza de superficies de titanio, tales como fachadas y paneles de titanio.

WO 03/035933 A1

PRODUCTO Y MÉTODO PARA LA LIMPIEZA DE SUPERFICIES DE
TITANIO

CAMPO DE LA INVENCION

5

La invención se refiere a un producto limpiador útil para la limpieza de superficies de titanio y a su empleo en un método para la limpieza de superficies de titanio, tales como fachadas y paneles de titanio.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

La excelente resistencia a la corrosión del titanio y sus aleaciones se debe a la formación de una película de óxidos protectores, continua, estable y fuertemente adherida a la superficie. Debido a la elevada afinidad del titanio por el oxígeno, dicha película de óxidos se forma espontáneamente tan pronto como un corte reciente del material se expone a la atmósfera.

20

25

La naturaleza, composición y espesor de la capa de óxidos protectores que se forman sobre la superficie de titanio depende de las condiciones ambientales. En la mayoría de los ambientes acuosos, el óxido que se genera es el TiO_2 , aunque también puede formarse una mezcla de TiO_2 , Ti_2O_3 y TiO . Las películas de óxido formadas naturalmente alcanzan espesores de unos 10 nm, invisibles a simple vista.

30

Existen factores que pueden alterar las características y la composición de la capa de TiO_2 , entre los que se encuentran la temperatura o la afinidad del titanio a ciertos gases. Además, la presencia de contaminación y suciedad en la superficie del metal puede

5 originar discontinuidades superficiales que dan lugar a procesos de corrosión localizada severos. En el caso de paneles de titanio empleados en construcción y sometidos a atmósferas agresivas de tipo industrial y urbano se han observado este tipo de fenómenos que alteran las características superficiales de los paneles y modifican su composición.

10 Los métodos de limpieza y pasivación superficial que se utilizan en condiciones normales para eliminar este tipo de óxido y contaminación superficial, requieren de procesos de inmersión en soluciones de diferente naturaleza, incluyendo un decapado ácido, electropulido o procesos de tipo mecánico. Estos métodos son inviables en el caso de
15 paneles utilizados en construcción debido a su alto coste económico y a que pueden modificar las características superficiales de los paneles originales.

20 Existe, por tanto, la necesidad de disponer de un nuevo método adecuado para la limpieza de superficies que contienen titanio, tales como paneles de titanio empleados en la construcción, que supere la totalidad o parte de los problemas previamente señalados.

25 COMPENDIO DE LA INVENCION

30 La invención se enfrenta, en general, con el problema de proporcionar un método para la limpieza de superficies de titanio, tales como los paneles de titanio empleados en la construcción de fachadas.

35 La solución proporcionada por la invención se basa en el desarrollo de un producto limpiador que comprende, por separado, (i) una composición reveladora, que contiene un agente activo que actúa sobre la superficie metálica

constituido por una mezcla de ácidos inorgánicos, y (ii) una composición fijadora que detiene y neutraliza la acción de la composición reveladora, y en el empleo de dicho producto limpiador en la limpieza de superficies de titanio.

El empleo del producto limpiador y del método de limpieza proporcionados por esta invención permite una limpieza fácil y precisa de la superficie de titanio a limpiar sin provocar daños en superficie.

Dicho producto limpiador y su empleo en la limpieza de superficies de titanio constituyen sendos objetos de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La invención proporciona un producto limpiador, útil para la limpieza de superficies de titanio, que comprende, por separado, (A) una composición reveladora o limpiadora, en adelante composición reveladora, que contiene un agente activo que actúa sobre la superficie metálica constituido por una mezcla de ácidos inorgánicos, y (B) una composición fijadora o neutralizante, en adelante composición fijadora, que detiene y neutraliza la acción de la composición reveladora.

De forma más concreta, el producto limpiador de la invención comprende, por separado:

A) una composición reveladora que comprende:

- A.1) una mezcla de ácido nítrico y ácido fluorhídrico;
- A.2) un espesante;
- A.3) un tensioactivo;
- A.4) un indicador;
- A.5) agua; y, opcionalmente,

A.6) un propelente; y

B) una composición fijadora que comprende:

B.1) una solución acuosa alcalina;

5 B.2) un espesante;

B.3) un tensioactivo;

B.4) agua; y

B.5) un propelente.

10 A. Composición reveladora

La composición reveladora comprende agua, un agente activo y unos agentes auxiliares (espesante, tensioactivo e indicador), junto con, opcionalmente, un propelente.

15

El agente activo está constituido por una mezcla de ácido nítrico y ácido fluorhídrico, y actúa sobre la superficie metálica (Ti), proporcionando la reacción química encargada de eliminar la contaminación, suciedades y óxidos. Ventajosamente, el agente activo ejerce, además, un efecto protector, con el fin de evitar la progresión de la reacción química de limpieza hacia el sustrato metálico. El agente activo, generalmente añadido en forma de solución acuosa, puede estar presente en la composición reveladora en una concentración comprendida entre el 1% y el 20% en peso respecto al total de dicha composición reveladora. En una realización particular, dicho agente activo consiste en una mezcla de ácido nítrico y ácido fluorhídrico, que contiene entre 1% y 10% en peso de ácido nítrico respecto al total de la composición reveladora y entre 0,1% y 1% en peso de ácido fluorhídrico respecto al total de la composición reveladora, y la relación ponderal ácido nítrico:ácido fluorhídrico es de 10:1.

30

El espesante se introduce en la composición reveladora

35

para estabilizarla, proporcionándola, además, viscosidad y unas características reológicas determinadas. Como agente espesante se puede emplear un espesante de tipo pseudoplástico orgánico soluble en agua, por ejemplo, de tipo celulósico o una goma natural, por ejemplo, la goma xantana. El agente espesante puede estar presente en la composición reveladora en una concentración comprendida entre 0,1% y 1% en peso respecto al total de dicha composición reveladora.

El tensioactivo modifica la tensión superficial de la composición reveladora, facilitando la formación de espuma y favoreciendo la estabilización de dicha composición y la dispersión de los componentes en la misma. Los tensioactivos que pueden utilizarse son los de tipo iónico (aniónicos y catiónicos), en concentraciones comprendidas entre 0,1% y 1% en peso respecto al total de la composición reveladora. En una realización particular, dicho tensioactivo es dodecil sulfato sódico.

El indicador se introduce en la composición reveladora para señalar, mediante un cambio de color, el momento en el que se produce la neutralización de la composición reveladora, aplicada sobre la superficie metálica, debido a la aplicación de la composición fijadora. El indicador puede estar presente en la composición reveladora en una concentración inferior al 0,1% en peso respecto al total de dicha composición reveladora. En una realización particular, el indicador es fenolftaleína.

El agua presente en la composición reveladora puede proceder bien del agente activo (en caso de que los ácidos constituyentes se aporten en solución acuosa) y/o de los agentes auxiliares (en caso de que éstos se aporten disueltos o suspendidos en agua) y/o de agua que se

incorpora para completar la composición reveladora.

5 La composición reveladora puede presentarse en distintas formas de presentación, por ejemplo, espuma, gel o gel proyectado. Dependiendo de su forma de preparación y envasado, la composición reveladora podrá contener o no un propelente.

10 El propelente o propulsor es una sustancia que proporciona a la composición reveladora envasada una sobrepresión interna que permite proyectarla sobre la superficie metálica a limpiar. Como propelente puede utilizarse un gas licuado o un gas comprimido.

15 Los gases licuados son sustancias líquidas a temperatura ambiente por efecto de la presión, que pasan a gas cuando se encuentran a presión atmosférica. A una determinada temperatura, la sobrepresión de funcionamiento es constante y coincide con la presión de vapor del
20 propelente licuado. La vaporización del propelente en la atmósfera facilita la pulverización o división en gotas finas de las sustancias no volátiles que lleva en disolución favoreciendo la formación de microespumas. Ejemplos ilustrativos de gases licuados incluyen
25 hidrocarburos e hidrofluorocarburos (HFC), los cuales pueden utilizarse en una concentración comprendida entre 5% y 20% en peso respecto el total de la composición reveladora. En una realización particular, el propelente es el hidrofluorocarburo identificado como HFC 134a (1,1,1,2-
30 tetrafluoroetano).

Los gases comprimidos son sustancias que se inyectan a presiones adecuadas y mantienen la sobrepresión sobre la superficie de la composición reveladora contenida en el
35 envase, impulsándola al exterior de modo semejante a como

lo haría un émbolo que actuase sobre la superficie del líquido, especialmente cuando son gases insolubles. A medida que se descarga el contenido, el gas ocupa mayor volumen, su presión inicial disminuye y, por tanto, varían las condiciones de funcionamiento. Se pueden utilizar nitrógeno, dióxido de carbono, óxido nitroso y aire en cantidades adecuadas a la presión de trabajo requerida.

Como se ha mencionado previamente, la preparación y envasado de la composición reveladora depende de la forma o tipo de vehículo viscoso en que se aplique. A modo ilustrativo, dicha composición reveladora puede presentarse en forma de:

- a) espuma (RE), cuando el propelente utilizado es un gas licuado;
- b) gel proyectado (RGP), cuando el propelente utilizado es un gas comprimido; o
- c) gel (RG), cuando no contiene propelente.

Los productos tipo espuma y gel proyectado se preparan en envases presurizados y resistentes a medios ácidos, a partir de los componentes correspondientes [agente activo, agentes auxiliares (en forma de gel o mezcla acuosa del espesante, tensioactivo e indicador), agua y gas propelente, en las proporciones adecuadas para satisfacer los porcentajes definidos para el producto final deseado]. En este caso, la aplicación de la composición reveladora se realiza, por ejemplo, mediante proyección con pistola, no dejando transcurrir entre la operación de envasado y la aplicación un periodo de tiempo superior a 3 horas, preferentemente inferior a 1 hora.

El producto tipo gel se prepara en envases resistentes a medios ácidos, a partir de los componentes

correspondientes [agente activo, gel o mezcla acuosa de los agentes auxiliares (espesante, tensioactivo e indicador) y agua, en las proporciones adecuadas para satisfacer los porcentajes definidos para el producto final deseado]. En este caso, la aplicación del producto se realiza, por ejemplo, mediante paleta de esponja, no dejando transcurrir entre la operación de envasado y la aplicación un periodo de tiempo superior a 3 horas, preferentemente inferior a 1 hora.

B. Composición fijadora

La composición fijadora comprende un agente activo neutralizante que detiene la acción de la composición reveladora, neutralizándola, unos agentes auxiliares (espesante y tensioactivo), agua y un propelente.

El agente activo neutralizante detiene la acción del ácido presente en la composición reveladora cuando se aplica la composición fijadora sobre la composición reveladora aplicada sobre la superficie metálica, reduciendo de este modo la probabilidad de que se produzca un sobreataque del ácido sobre el sustrato metálico, neutralizando por consiguiente el producto limpiador y facilitando de este modo su recogida y eliminación. Como agente activo neutralizante puede utilizarse una base, generalmente en forma de solución acuosa, capaz de neutralizar el ácido presente en la composición reveladora. A modo ilustrativo, dicha base puede ser un hidróxido de metal alcalino, por ejemplo, hidróxido sódico, en una concentración comprendida entre 1% y 20% en peso respecto al total de la composición fijadora, o fosfato trisódico, en una concentración comprendida entre el 1% y la concentración máxima permitida sobre la composición fijadora.

El espesante ejerce la misma función que la mencionada previamente en relación con la composición reveladora. En este caso, como agente espesante se emplean, preferentemente, productos inorgánicos de base silicatos, por ejemplo, sepiolita, en una concentración comprendida entre 1% y 8% en peso respecto al total de la composición fijadora, puesto que ese tipo de espesante es capaz, además, de neutralizar el ácido fluorhídrico de la composición reveladora.

El tensioactivo cumple la misma función que la mencionada en relación con la composición reveladora. El tensioactivo presente en la composición fijadora puede ser un tensioactivo iónicos (aniónico o catiónico), que podrá ser el mismo o diferente que el utilizado en la composición reveladora. El tensioactivo puede estar presente en la composición fijadora en una concentración comprendida entre 0,1 y 1% en peso respecto al total de dicha composición fijadora.

El agua presente en la composición fijadora puede proceder bien del agente activo neutralizante (en caso de que la base se aporte en solución acuosa) y/o de los agentes auxiliares (en caso de que éstos se aporten disueltos o suspendidos en agua) y/o de agua que se incorpora para completar la composición fijadora.

El propelente, que puede ser un gas licuado o un gas comprimido, cumple la misma función que la mencionada en relación con la composición reveladora. El propelente presente en la composición fijadora puede ser el mismo o diferente que el propelente utilizado en la composición reveladora (en caso de que ésta contenga propelente). El propelente puede estar presente en la composición fijadora en una concentración comprendida entre 5% y 20% en peso

5 respecto al total de dicha composición fijadora cuando el propelente es un gas licuado, por ejemplo, un hidrocarburo o un HFC, tal como HFC 134a. Alternativamente, cuando el propelente es un gas comprimido, por ejemplo, nitrógeno, dióxido de carbono, óxido nitroso o aire, dicho propelente se utiliza, tal como se ha mencionado previamente, en la cantidad adecuada a la presión de trabajo requerida.

10 La composición fijadora puede presentarse en cualquier forma de presentación adecuada, por ejemplo, en forma de espuma (FE) cuando el propelente es un gas licuado o en forma de gel proyectado (FGP) cuando el propelente es un gas comprimido.

15 Ambos productos (espuma y gel proyectado) se preparan en envases presurizados y resistentes a medios alcalinos, a partir de los componentes correspondientes [agente activo neutralizante, agentes auxiliares (en forma de gel o mezcla acuosa del espesante y del tensioactivo) en proporciones
20 tales que satisfagan los porcentajes definidos para el producto final deseado y gas propelente]. La aplicación de la composición fijadora se realiza, por ejemplo, mediante proyección con pistola, no dejando transcurrir entre la operación de envasado y la aplicación un periodo de tiempo superior a 3 horas, preferentemente inferior a 1 hora.

25 En una realización particular, la invención proporciona un producto limpiador, útil para la limpieza de superficies de titanio, que presenta, separadamente, las características recogidas en la Tabla 1.

30

Tabla 1

Producto limpiador

A) Una composición reveladora conteniendo:

35

una mezcla de:

	ácido nítrico (HNO_3)	1-10%
	ácido fluorhídrico (HF)	0,1-1%
	en la que la relación	
	ponderal HNO_3 :HF es de 10:1	
5	un espesante	0,1-1%
	un tensioactivo	0,1-1%
	un indicador	<0,1%
	un propelente (gas licuado)	5-20%
	agua (cantidad suficiente para)	100%

10

donde los porcentajes son porcentajes en peso respecto al total de la composición reveladora; y

	B) una composición fijadora conteniendo:	
15	una base	5-15%
	un espesante	2-8%
	un tensioactivo	0,1-1%
	un propelente (gas licuado)	5-20%
	agua (cantidad suficiente para)	100%

20

donde los porcentajes son porcentajes en peso respecto al total de la composición fijadora.

En una realización particular del producto limpiador
 25 cuya composición se muestra en la Tabla 1, en la composición reveladora, el agente activo comprende una mezcla de HNO_3 60% y HF 48%, el espesante es goma xantana, el tensioactivo es dodecil sulfato sódico, el indicador es fenolftaleína y el propelente (gas licuado) es el HFC 134a.

30

Asimismo, en una realización particular del producto limpiador cuya composición se muestra en la Tabla 1, en la composición fijadora, la base es hidróxido sódico, el espesante es sepiolita, el tensioactivo es dodecil sulfato sódico y el propelente (gas licuado) es el HFC 134a.
 35

El producto limpiador de la invención es útil para limpiar superficies de titanio, en particular, fachadas de titanio. Por tanto, la invención proporciona un método para la limpieza de superficies de titanio que comprende el empleo del producto limpiador de la invención. De forma más concreta, dicho método comprende las etapas de:

a) aplicar la composición reveladora del producto limpiador de la invención sobre la superficie de titanio a limpiar y dejarla actuar durante un periodo de tiempo;

b) aplicar la composición fijadora del producto limpiador de la invención sobre la superficie de titanio previamente tratada con dicha composición reveladora en la etapa a), y dejarla actuar durante un periodo de tiempo;

c) aspirar la superficie de titanio previamente tratada con dichas composiciones reveladora y fijadora en las etapas a) y b); y

d) aclarar la superficie de titanio tratada después de realizar la etapa c).

La etapa a) o revelado consiste en la aplicación de la composición reveladora del producto limpiador de la invención, de forma completa y homogénea, sobre la superficie de titanio a limpiar, la cual se recomienda estar seca. En caso necesario, la superficie de titanio se seca mediante el empleo de útiles o herramientas que no produzcan daños mecánicos sobre la superficie metálica. Dependiendo de la forma de presentación de la composición reveladora, ésta se administrará de una u otra manera. A modo ilustrativo, las composiciones reveladoras en forma de espuma (RE) y de gel proyectado (RGP) se aplican mediante una pistola pulverizadora apropiada, mientras que la composición reveladora en forma de gel (RG) se aplica con paleta de esponja procurando no producir daño mecánico sobre la superficie metálica. Una vez aplicada la

composición reveladora sobre la superficie metálica, se deja actuar durante un periodo de tiempo comprendido entre 15 segundos y 10 minutos antes de aplicar la composición fijadora.

5

La etapa b) o fijado consiste en la aplicación de la composición fijadora del producto limpiador de la invención sobre la superficie metálica previamente tratada con dicha composición reveladora en la etapa a), asegurándose que la cubre de forma completa y homogénea. Las composiciones fijadoras en forma de espuma (FE) y de gel proyectado (FGP) se aplican mediante una pistola pulverizadora apropiada. Una vez aplicada la composición fijadora, se deja actuar durante un periodo de tiempo comprendido entre 30 segundos y 5 minutos antes de proceder a la siguiente etapa y comprobándose previamente que el agente activo neutralizante de la composición fijadora ha neutralizado al ácido presente en la composición reveladora por el viraje del color del indicador o, alternativamente, por otros medios, por ejemplo, mediante el empleo de tiras de papel para determinar el pH (papel pH).

10
15
20

Tras la etapa de fijado, se lleva a cabo la etapa c) o aspiración, en la que se aspira la superficie de titanio previamente tratada con el fin de retirar los productos depositados sobre dicha superficie de titanio sometida a tratamiento. La aspiración se realiza de forma cuidadosa utilizando un sistema adecuado que evite la producción de daños químico-mecánicos sobre la superficie metálica.

25
30

Finalmente, tras la etapa de aspiración, tiene lugar la etapa d) o aclarado, que consiste en aclarar la superficie metálica tratada mediante agua a presión a una temperatura comprendida entre 5°C y 30°C, con el fin de eliminar los restos de los productos utilizados en las

35

etapas anteriores.

En una realización particular, la superficie de titanio a limpiar es una fachada de titanio o paneles de titanio destinados a la construcción de fachadas.

El siguiente ejemplo sirve para ilustrar la invención y no debe ser considerado como limitativo del alcance de la misma.

EJEMPLO 1

Limpieza de un panel de titanio

1.1 Producto limpiador

Se prepararon diversos productos limpiadores cuyas formulaciones caen dentro de las composiciones recogidas en la Tabla 2.

Tabla 2

Composición de productos limpiadores de la invención

A) Composición reveladora conteniendo:

mezcla de:

25	HNO ₃ 60%	1-10%
	HF 48%	0,1-1%
	relación ponderal HNO ₃ :HF	
	de 10:1	
	goma xantana	0,1-1%
30	dodecilsulfato sódico	0,1-1%
	fenolftaleína	<0,1%
	HFC 134a (gas licuado)	5-20%
	agua (cantidad suficiente para)	100%

donde los porcentajes son porcentajes en peso respecto al total de la composición reveladora; y

B) Composición fijadora conteniendo:

5	NaOH	5-15%
	sepiolita	2-8%
	dodecilsulfato sódico	0,1-1%
	HFC 134a (gas licuado)	5-20%
	agua (cantidad suficiente para)	100%

10

donde los porcentajes son porcentajes en peso respecto al total de la composición fijadora.

15

Tanto la composición reveladora como la fijadora se prepararon y envasaron en forma de espuma mediante la incorporación de los distintos componentes en las cantidades deseadas.

1.2 Método de limpieza

20

Se limpiaron paneles de titanio utilizando productos limpiadores preparados según el Ejemplo 1.1. Para ello se siguió el siguiente protocolo:

25

a) Revelado: la composición reveladora del producto limpiador utilizado en cada caso se aplicó mediante pistola pulverizadora sobre la superficie de los paneles de titanio y se dejó actuar durante un periodo de tiempo comprendido entre 30 segundos y 3 minutos;

30

35

b) Fijado: la composición fijadora del producto limpiador utilizado en cada caso se aplicó mediante pistola pulverizadora sobre la superficie de los paneles de titanio previamente tratados con la composición reveladora, y se dejó actuar durante un periodo de tiempo comprendido entre

30 segundos y 2 minutos;

c) Aspiración: los productos formados y los restos de los productos depositados sobre la superficie tratada previamente se aspiraron con ayuda de un sistema de aspiración no agresivo química ni mecánicamente sobre la superficie de los paneles de titanio tratados; y

d) Aclarado: con agua a presión a una temperatura comprendida entre 5°C y 30°C, para eliminar los restos de productos de las etapas anteriores.

Los productos limpiadores ensayados demostraron su eficacia en la limpieza de los paneles de titanio tratados.

REIVINDICACIONES

1. Un producto limpiador que comprende, por separado:
- 5 A) una composición reveladora que comprende:
- A.1) una mezcla de ácido nítrico y ácido fluorhídrico;
- A.2) un espesante;
- A.3) un tensioactivo;
- A.4) un indicador;
- 10 A.5) agua; y, opcionalmente,
- A.6) un propelente; y
- B) una composición fijadora que comprende:
- B.1) una base;
- 15 B.2) un espesante;
- B.3) un tensioactivo;
- B.4) agua; y
- B.5) un propelente.
- 20 2. Producto limpiador según la reivindicación 1, en el que dicha mezcla de ácido nítrico y ácido fluorhídrico está presente en dicha composición reveladora en una concentración comprendida entre 1% y 20% en peso respecto al total de dicha composición reveladora.
- 25 3. Producto limpiador según la reivindicación 1, en el que la relación ponderal ácido nítrico:ácido fluorhídrico es de 10:1.
- 30 4. Producto limpiador según la reivindicación 1, en el que el espesante presente en la composición reveladora es un espesante de tipo pseudoplástico orgánico soluble en agua.
- 35 5. Producto limpiador según la reivindicación 4, en el que dicho espesante de tipo pseudoplástico orgánico soluble

en agua se selecciona entre espesantes de tipo celulósico y gomas naturales.

5 6. Producto limpiador según la reivindicación 5, en el que dicho espesante es goma xantana.

10 7. Producto limpiador según la reivindicación 1, en el que dicha composición reveladora contiene dicho espesante en una concentración comprendida entre 0,1% y 1% en peso respecto al total de dicha composición reveladora.

15 8. Producto limpiador según la reivindicación 1, en el que dicho tensioactivo presente en la composición reveladora se selecciona entre tensioactivos aniónicos y tensioactivos catiónicos.

 9. Producto limpiador según la reivindicación 8, en el que dicho tensioactivo es dodecilsulfato sódico.

20 10. Producto limpiador según la reivindicación 1, en el que dicha composición reveladora contiene dicho tensioactivo en una concentración comprendida entre 0,1% y 1% en peso respecto al total de dicha composición reveladora.

25 11. Producto limpiador según la reivindicación 1, en el que dicho indicador es fenolftaleína.

30 12. Producto limpiador según la reivindicación 1, en el que dicho indicador está presente en dicha composición reveladora en una concentración inferior al 0,1% en peso respecto al total de dicha composición reveladora.

35 13. Producto limpiador según la reivindicación 1, en el que dicho propelente presente en dicha composición

reveladora es un gas licuado seleccionado entre hidrocarburos e hidrofluorocarburos (HFC).

5 14. Producto limpiador según la reivindicación 13, en el que dicho propelente es HFC 134a.

10 15. Producto limpiador según la reivindicación 1, en el que dicha composición reveladora contiene un gas licuado como propelente en una concentración comprendida entre 5% y 20% en peso respecto al total de dicha composición reveladora.

15 16. Producto limpiador según la reivindicación 1, en el que dicho propelente presente en dicha composición reveladora es un gas comprimido.

20 17. Producto limpiador según la reivindicación 16, en el que dicho gas comprimido es nitrógeno, dióxido de carbono, óxido nitroso o aire.

25 18. Producto limpiador según la reivindicación 1, en el que dicha base presente en dicha composición fijadora se selecciona entre un hidróxido de metal alcalino y fosfato trisódico.

19. Producto limpiador según la reivindicación 18, en el que dicha base presente en dicha composición fijadora es hidróxido sódico.

30 20. Producto limpiador según la reivindicación 1, en el que dicha base está presente en dicha composición fijadora en una concentración comprendida entre 1% y 20% en peso respecto al total de dicha composición fijadora.

35 21. Producto limpiador según la reivindicación 1, en

el que el espesante presente en la composición fijadora es un espesante de tipo inorgánico de base silicatos.

5 22. Producto limpiador según la reivindicación 21, en el que dicho espesante es sepiolita.

10 23. Producto limpiador según la reivindicación 1, en el que dicha composición fijadora contiene dicho espesante en una concentración comprendida entre 1% y 8% en peso respecto al total de dicha composición fijadora.

15 24. Producto limpiador según la reivindicación 1, en el que dicho tensioactivo presente en la composición fijadora se selecciona entre tensioactivos aniónicos y tensioactivos catiónicos.

 25. Producto limpiador según la reivindicación 24, en el que dicho tensioactivo es dodecilsulfato sódico.

20 26. Producto limpiador según la reivindicación 1, en el que dicha composición fijadora contiene dicho tensioactivo en una concentración comprendida entre 0,1% y 1% en peso respecto al total de dicha composición fijadora.

25 27. Producto limpiador según la reivindicación 1, en el que dicho propelente presente en dicha composición fijadora es un gas licuado seleccionado entre hidrocarburos e hidrofluorocarburos (HFC).

30 28. Producto limpiador según la reivindicación 27, en el que dicho propelente es HFC 134a.

35 29. Producto limpiador según la reivindicación 1, en el que dicha composición fijadora contiene un gas licuado como propelente en una concentración comprendida entre 5%

y 20% en peso respecto al total de dicha composición fijadora.

5 30. Producto limpiador según la reivindicación 1, en el que dicho propelente presente en dicha composición fijadora es un gas comprimido.

10 31. Producto limpiador según la reivindicación 30, en el que dicho gas comprimido es nitrógeno, dióxido de carbono, óxido nitroso o aire.

32. Producto limpiador según la reivindicación 1, que comprende, separadamente:

15 A) una composición reveladora conteniendo:

una mezcla de:

ácido nítrico (HNO_3)	1-10%
ácido fluorhídrico (HF)	0,1-1%
en la que la relación	
20 ponderal $\text{HNO}_3:\text{HF}$ es de 10:1	
un espesante	0,1-1%
un tensioactivo	0,1-1%
un indicador	<0,1%
un propelente (gas licuado)	5-20%
25 agua (cantidad suficiente para)	100%
donde los porcentajes son porcentajes en peso respecto al total de la composición reveladora; y	

B) una composición fijadora conteniendo:

30 una base	5-15%
un espesante	2-8%
un tensioactivo	0,1-1%
un propelente (gas licuado)	5-20%
35 agua (cantidad suficiente para)	100%

donde los porcentajes son porcentajes en peso respecto al total de la composición fijadora.

33. Producto limpiador según la reivindicación 32, que comprende, separadamente:

A) una composición reveladora conteniendo:

una mezcla de:

	HNO ₃ 60%	1-10%
10	HF 48%	0,1-1%
	con una relación ponderal	
	HNO ₃ :HF de 10:1	
	goma xantana	0,1-1%
	dodecilsulfato sódico	0,1-1%
15	fenolftaleína	<0,1%
	HFC 134a (gas licuado)	5-20%
	agua (cantidad suficiente para)	100%

donde los porcentajes son porcentajes en peso respecto al total de la composición reveladora; y

B) una composición fijadora conteniendo:

	NaOH	5-15%
	sepiolita	2-8%
25	dodecilsulfato sódico	0,1-1%
	HFC 134a (gas licuado)	5-20%
	agua (cantidad suficiente para)	100%

donde los porcentajes son porcentajes en peso respecto al total de la composición fijadora.

34. Producto limpiador según la reivindicación 1, en el que la composición reveladora se presenta en forma de espuma, gel proyectado o gel.

35. Producto limpiador según la reivindicación 1, en el que la composición fijadora se presenta en forma de espuma o de gel proyectado.

5 36. Un método para la limpieza de superficies de titanio que comprende el empleo de un producto limpiador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 35.

10 37. Método según la reivindicación 36, que comprende las etapas de:

15 a) aplicar la composición reveladora del dicho producto limpiador sobre la superficie de titanio a limpiar y dejarla actuar durante un periodo de tiempo;

20 b) aplicar la composición fijadora de dicho producto limpiador sobre la superficie de titanio previamente tratada con dicha composición reveladora en la etapa a), y dejarla actuar durante un periodo de tiempo;

25 c) aspirar la superficie de titanio previamente tratada con dichas composiciones reveladora y fijadora en las etapas a) y b); y

30 d) aclarar la superficie de titanio tratada después de realizar la etapa c).

35 38. Método según la reivindicación 37, en el que la aplicación de dicha composición reveladora sobre la superficie de titanio a limpiar se realiza mediante una pistola pulverizadora o mediante una paleta de esponja, y se deja actuar durante un periodo de tiempo comprendido entre 15 segundos y 10 minutos antes de aplicar la composición fijadora.

5 39. Método según la reivindicación 37, en el que la aplicación de dicha composición fijadora sobre la superficie de titanio a limpiar tratada previamente con la composición reveladora se realiza mediante una pistola pulverizadora, y se deja actuar durante un periodo de tiempo comprendido entre 15 segundos y 5 minutos antes de proceder a la etapa c) y después de comprobar que ha tenido lugar la neutralización.

10 40. Método según la reivindicación 37, en el que el aclarado de la superficie de titanio tratada se realiza con agua a presión a una temperatura comprendida entre 5°C y 30°C.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 01/00401

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23G 1/02; C23F 1/16; 3/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23G; C23F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 0100906 A [ORGANISATION EUROPEENNE POUR LA RECHERCHE NUCLEAIRE (CERN)] 04.01.2001.	
A	EP 1029953 A (AEROSPATIALES MATRA) 23.08.2000.	
A	US 5217569 A (HENRY M.Hodgens II et al) 08.06.1993.	
A	US 3844859 A (WINBERG, RAGNAR) 29.10.1974.	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 May 2002 (10.05.02)

Date of mailing of the international search report

21 May 2002 (21.05.02)

Name and mailing address of the ISA/

S.P.T.O.

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/ ES 01/00401

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0100906 A	04.01.2001	FR 2795433 AB AU 6449700 A EO 1194617 A	29.12.2000 31.01.2001 10.04.2002
EP 1029953 A	23.08.2000	FR 2789408 AB JP 2000239894 A US 6258242 B	11.08.2000 05.09.2000 10.07.2001
US 5217569 A	08.06.1993	US 5102499 A	07.04.1992
US 3844859 A	29.10.1974	NONE	

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°
PCT/ ES 01/00401

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁷ C23G 1/02; C23F 1/16; 3/06

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)

CIP⁷ C23G; C23F

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

WPI, EPODOC

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
A	WO 0100906 A [ORGANISATION EUROPEENNE POUR LA RECHERCHE NUCLEAIRE (CERN)] 04.01.2001.	
A	EP 1029953 A (AEROSPATIALES MATRA) 23.08.2000.	
A	US 5217569 A (HENRY M.Hodgens II et al) 08.06.1993.	
A	US 3844859 A (WINBERG, RAGNAR) 29.10.1974.	

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familia de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. 10 Mayo 2002 (10.05.2002)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

21 MAY 2002

21.05.02

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.
n° de fax +34 91 3495304

Funcionario autorizado

A.AMARO

n° de teléfono + 34 91 349 5528

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°

PCT/ ES 01/00401

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
WO 0100906 A	04.01.2001	FR 2795433 AB AU 6449700 A EO 1194617 A	29.12.2000 31.01.2001 10.04.2002
EP 1029953 A	23.08.2000	FR 2789408 AB JP 2000239894 A US 6258242 B	11.08.2000 05.09.2000 10.07.2001
US 5217569 A	08.06.1993	US 5102499 A	07.04.1992
US 3844859 A	29.10.1974	NINGUNO	

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.